



TITLE:

結晶性オレフィン重合体およびその混合系の構造と物性に関する研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

徳住, 唯一

---

CITATION:

徳住, 唯一. 結晶性オレフィン重合体およびその混合系の構造と物性に関する研究. 京都大学, 1969, 工学博士

ISSUE DATE:

1969-05-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213149>

RIGHT:

氏 名	徳 住 唯 一 とく すみ ただ いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 280 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	結晶性オレフィン重合体およびその混合系の構造と物性に 関する研究

論文調査委員 (主 査)  
教 授 河 合 弘 迪 教 授 小 野 木 重 治 教 授 古 川 淳 二

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリブデン—1を成分高分子とし、それらの混合系、たとえば固相および溶液混合による混合系、ポリオレフィンを溶液で添加した状態において他種オレフィンを重合させた系、さらにランダムおよびブロック共重合体について、構造との関連性において主として固体物性を追求したもので、序論、本文四章および総括より成っている。

第一章は本研究に用いられた各種構造解析法、すなわち赤外分光、X線回折、示差熱分析等について、試料に対する具体的解析法を比較的詳細に述べたもので、また物性測定法についてたとえば超音波伝搬による粘弾性測定について装置の自作を含めかなり詳細な検討を行なっている。

第二章においては、高分子混合の一方法としてポリオレフィンを溶液で添加した状態において他種オレフィンを重合させることにより両成分高分子を均一に混合することを試み、得られたオレフィン重合体(以下ブレンド重合体と称する)について検討している。すなわち Ziegler 系触媒を用いて高圧法ポリエチレンを溶液状で添加してエチレンを重合させて得られた系、ポリプロピレンを添加してエチレンを重合させた系および低圧法ポリエチレンを添加してプロピレンを重合させた系について、示差熱分析、X線回折、赤外分光等により結晶融解熱、融点、メチル基分岐度を求め、分子量、メチル基分岐度、メルトインデックス、固体密度、プレスシートの降伏応力等に混合組成について比較的単純な加成性の成立することを述べている。

示差熱分析の結果は、いずれのブレンド重合体においてもそれぞれの成分の融点付近に結晶融解の吸熱ピークが認められ、各吸熱ピーク面積と密度または赤外分光あるいはX線回折から求められた結晶化度、さらに添加ポリマー含有量と吸熱ピーク面積との間にそれぞれ比例関係のあることを示している。さらに高圧法ポリエチレンを添加してエチレンを重合させ得られたブレンド重合体の結晶融点とメチル基分岐度との間に、Flory が共重合体に対し与えた融点降下の式と類似の関係が近似的に成立することを述べている。

これらの結果から、ブレンド重合による混合系は一般に分子状混合の均一混合系すなわち相互溶解の系

ではないが、少なくとも両成分の結晶相に関して若干の相互作用性の存在する二成分相分離系として、微視的には不均一、巨視的には比較的均一な混合状態にあることを結論している。

第三章においては、エチレンープロピレンおよびエチレンーブテンー1のランダム共重合体について示差熱分析の結果を論じている。すなわち前半では各種 Natta 系触媒の組合わせを用い供給プロピレン約 6mole %でエチレンープロピレンのランダム共重合を行ない、得られた初期重合体について示差熱分析の特性ピークおよび熱的挙動（融点、酸化熱分解）を赤外分光を併用して詳細に検討し、いずれも130°C付近にポリエチレンの融解吸熱ピークの出現すること、ポリプロピレン結晶の含まれていないこと、融解吸熱ピークの面積と赤外分光より求められたポリエチレンの結晶化度との間に良好な比例関係のあることなどを見出している。また200°C付近に発熱ピークが認められ、このピークが熱安定剤の添加により約100°C程度高温にずれること、およびこの発熱ピークの面積と発熱ピークを示した直後の試料の赤外分光におけるカルボニル基の吸光強度との間に相関性のあることから、この発熱ピークは変態点ではなく、重合体中の不安定構造の酸化によるカルボニル基の生成に際する発熱と考え、この不安定構造がプロピレンにおけるメチル基のついた三級炭素にあることを実験的に確かめている。

本章後半においては、Ziegler 系触媒の内エチレン重合の際ブテンー1を生成しやすい触媒を用いて得られたエチレン重合体について、ブテンー1成分の定量を赤外分光分析によって行ない、さらにブテンー1の存在状態を各成分の単独重合体、その機械的混合物、ブロックおよびランダム共重合体の示差熱分析、赤外分光、X線回折等によって比較検討している。その結果、分子量およびブテンー1の含有率を考慮の上、結晶化度、融点等の実測結果から上記触媒により得られた重合体は1~7 mole %のブテンー1を含むエチレンーブテンー1のランダム共重合体であることを結論している。

第四章においては、前章ランダム共重合体以外に特にブロック共重合体に重点をおいて、エチレンープロピレン成分の各種混合様式による混合系の固体構造と力学的性質との関係を実験的に考察している。すなわちポリエチレンーポリプロピレンの固相および溶液混合による混合系、ブレンド重合による系、ブロック鎖長および繰返し回数の相違するエチレンープロピレンブロック共重合体、およびエチレンープロピレンのランダム共重合体について、粘弾性の温度分散を超音波伝搬法によって求め、得られた結果を各成分の単独重合体に関する結果と比較検討している。特に無定形領域における分子鎖の性状については他の研究方法では必ずしも明確になしえないので、粘弾性の温度分散におけるいわゆる主分散（ $\beta$ 分散）および副分散（ $\gamma$ 分散）に着目し、比較的詳細な実験的研究を行なっている。

まず単独重合体ポリプロピレンについて5 Mc/sにおける測定を行ない、60°Cおよび-5°C付近にそれぞれ非晶鎖セグメントの熱拡散に帰属されるといわれている $\beta$ 分散および非晶鎖メチレン連鎖部の局所回転に帰属されるといわれている $\gamma$ 分散をそれぞれ観測している。 $\beta$ 分散強度とアイソタクティシティおよび25°Cにおける比容と動的弾性率との間にそれぞれ良好な直線関係の成立すること、また $\beta$ 分散に対応する緩和過程の活性化エネルギーがアイソタクティシティとともに28~17 Kcal/moleの間に変化することを見出している。さらにポリエチレンについて同様な測定を行ない、高圧法ポリエチレンについて40°Cおよび-55°C付近にそれぞれ $\beta$ 分散および $\gamma$ 分散を、低圧法ポリエチレンについて-55°C付近に微弱な $\gamma$ 分散を観測している。高圧法ポリエチレンの $\beta$ 分散の分散強度と密度との間に良好な直線関係

の成立することを認め、また  $\beta$  分散に対応する緩和過程の活性化エネルギーとして 23 Kcal/mole の値をえている。

ポリエチレン—ポリプロピレンの固相および溶液混合物、およびブレンド重合による混合物について、粘弾性特性および密度が両成分のこれら特性値の混合組成による単なる加成値として与えられることから、これらはいずれも両成分間に相互作用性の乏しい相分離系として微視的に不均一な混合状態にあることを再確認している。

一方、エチレン—プロピレンランダム共重合体では、前述三種の不均一混合系あるいは後述するブロック共重合体において常に両成分の  $\beta$  分散に相当する二個の主分散が観測されるのに比較し、唯一個の主分散が観測され、その出現温度がプロピレン含有率の増大とともに  $-10 \sim 40^\circ\text{C}$  の範囲に移動する。この系が特に成分比 50/50 に近づくにつれてほぼ完全な単一相の無定形ランダム共重合体になることを X 線回折、密度およびガラス転移温度の組成依存性ととも論じている。

さらにエチレン—プロピレンブロック共重合体においては、その粘弾性挙動は基本的に前述三種の不均一混合系のそれに近いが、この共重合体が両成分の結晶性のいちじるしく低下した不均一混合系として解釈しうることを、X 線回折および密度の組成依存性、等温結晶化挙動の実験結果等より結論している。またブロック鎖長および繰返し回数の諸性質に対する影響について検討し、鎖長の減少および繰返し回数の増大につれて次第にランダム共重合体の挙動に近づくことを述べている。

## 論文審査の結果の要旨

高分子材料に要求される材料特性は次第に広範多岐にわたり、単独の高分子ではその要求を満たし難い状態にある。新しい高分子の開発が待たれると同時に、異種高分子の混合によってこれらの要求に答えようとする努力がなされている。

本論文はポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリブデン—1 の三種のポリアルファオレフィン成分高分子とし、これらを種々の混合方法により混合した系について構造との関連性において主として固体物性を追求し、上記要求に答える基礎的知見を得ようとしたものである。従来、無定形高分子の混合系についてはかなりの研究が行なわれているが、結晶性高分子の混合系についての研究は比較的少なく、著者の研究結果は高分子混合系に関する一般的知見の拡張という意味でも興味深いものといえる。

上記各種混合方法による混合系として、固相および溶液混合による系、ポリオレフィンをあらかじめ溶液状態で添加して他種オレフィンを重合させた系（以下ブレンド重合体と称する）、さらにランダムおよびブロック共重合体を取りあげ、構造解析法として主として赤外分光、X 線回折および示差熱分析を用い、さらに物性測定として超音波伝搬による粘弾性測定が主として用いられている。

本論文の重要な成果は次の四項目にあと考えられる。

1) 超音波伝搬による皮膜状試料の粘弾性測定装置の試作。試作された装置は回転板臨界角法と sing-around 法を巧みに組み合わせたもので、媒体にエタノールおよび水を用いることによって  $-50 \sim 80^\circ\text{C}$  の比較的広い温度範囲にわたり  $1 \sim 15 \text{ Mc/s}$  におけ超音波伝搬にともなう縦波速度および減衰率を測定し、試料の線形粘弾性における複素縦弾性率を温度および周波数の関数として求めうるものである。

高分子材料の動的粘弾性測定が従来極低周波あるいは可聴周波の領域において多く行なわれ、超音波領域における測定は種々の困難さのため非常に少ない。著者が開発した装置は比較的小形の皮膜状試験片を使用して測定できるものであって、動的粘弾性をほぼ無限小のひずみ振幅で測定しうることも、非線形特性の特に顕著な結晶性高分子に対し大きい特長といえる。

2) エチレンと他のオレフィンとのランダム共重合。一般に高分子のランダム共重合を行なう場合、得られる共重合体の組成比の決定は比較的容易であっても、その共重合体が果たしてランダム共重合体であるか否かの判定は困難である。ここでは五種の Natta 系触媒を用いて供給ポリプロピレン約 6 mole % のエチレン-プロピレンの初期重合体、およびエチレン重合時にブテン-1 を生成するといわれている二、三の Ziegler 系触媒によるエチレンの重合を行ない、これら重合体の構造解析を赤外分光により行なうのみならず、生成固体の X 線回折および示差熱分析等を詳細に行ない、得られた諸物性値を基準重合体のそれと比較することによって、共重合体がいずれもランダム共重合体であることを推定している。

またエチレン-プロピレン共重合体の示差熱分析に当たり、200°C 付近に出現する発熱ピークが変態点ではなく、プロピレン部の三級炭素の酸化によるカルボニル基の生成によることを実験的に明らかにしている。これはポリプロピレンの熱安定性に関連し、工業技術上も重要な事項と考えられる。

3) ブレンド重合による異種高分子の混合。一般に異種高分子の混合は溶液、熔融あるいは固相状態で行なわれるのが普通であり、相溶性を示すことは極めてまれである。ここではポリオレフィンをあらかじめ溶液状態で添加して他種オレフィン重合する一種の溶液混合法を開発し、より均一な混合状態を得ることを試みている。すなわち Ziegler 系触媒を用い高圧法ポリエチレン添加エチレン重合の系、ポリプロピレン添加エチレン重合の系および低圧法ポリエチレン添加プロピレン重合の系について、それらの構造解析を行なうと同時に、結晶融解熱、融点、メチル基分岐度、固体密度等を測定し、これらブレンド重合による混合系が通常の混合系と同様基本的には二相分離型の不均一混合系であるが、少なくとも結晶相について若干の相互作用性の認められる比較的均一な混合系を生成することを見出している。

4) ブロック共重合による異種高分子の混合。ブレンド重合による混合系を含め通常の混合法による異種ポリオレフィンの混合系が基本的に二相分離型不均一混合系を生成するのに対し、ランダム共重合を含めブロック共重合体がいかなる混合構造を形成するかは極めて興味ある問題である。ここではエチレン-プロピレンのブロックおよびランダム共重合体について、ブロック共重合におけるブロック鎖長および繰返し回数、ランダム共重合における成分単量体比を比較的広範囲かつ系統的に変化し、得られた共重合体の構造解析を行なうことと同時に、主として超音波伝搬による動的粘弾性の温度分散を単独重合体およびそれらの通常の混合系との比較において詳細に検討してしている。

エチレン-プロピレンランダム共重合体が、特に成分単量体比が 50/50 に近づくにつれほぼ完全な単一相無定形ランダム共重合体になるに反し、エチレン-プロピレンブロック共重合体は、両成分の結晶性がいちじるしく低下した基本的に二相分離型不均一混合系にとどまることを結論している。またブロック共重合体におけるブロック鎖長の減少および繰返し回数の増加につれ、ブロック共重合体の諸物性が次第にランダム共重合体のそれに近づくことを明らかにしている。

以上を要するに本論文はオレフィン重合体、特にその混合系の構造と物性との関連性を実験に詳細に検

討し，高分子混合に関する多くの新しい基礎的知見を得て学術的に寄与するのみならず，オレフィン系結晶性高分子に要求される材料特性が広範多岐にわたりつつある現在，技術的にも貢献するところが少ない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。